Die Krystallformen einiger Kampferderivate.

III.

Von dem c. M. **V. Ritter v. Zepharovich.**

(Mit 2 Tafeln und 7 Holzschnitten.)

Die krystallographischen Untersuchungen, deren Resultate hier mitgetheilt werden, schliessen sich an jene an, welche Gegenstand der Abhandlungen im LXXIII. und LXXXIII. Bande dieser Berichte (I. Abth.) waren; sie beziehen sich auf mehrere Kampferderivate, welche von den Herren Dr. Kachler und Dr. Spitzer im Laboratorium der Wiener Universität in den beiden letzten Jahren dargestellt wurden. Die im Folgenden besprochenen Verbindungen sind:

16. Kampholsäure . . . . $C_{10}H_{18}O_2$.
17. Nitrooxykampfer . . . . $C_{10}H_{15}(NO_2)O_2$.
18. Bromnitrokampfer . . . . $C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$.
19. β-Bibromkampfer . . . . $C_{10}H_{14}Br_2O$.
20. Bibrommononitrokampfer . . $C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$.
21. Anhydrokamphoronsäure . . $C_9H_{12}O_5$.
22. Kampferderivat . . . . $C_8H_{12}O_4$.
23. Silbersalz des vorigen . . . . . $C_8H_{11}AgO_4$.
24. Dinitrobrommethankalium . . $CKBr(NO_2)_2$.

Die Seite 537 der früheren Abhandlung (II.) im LXXXIII. Bande angegebenen Elemente gelten für den α-Bibromkampfer; eine nachträgliche Mittheilung im LXXXV. Bande dieser Berichte, Seite 141, behandelt die inzwischen constatirte zweite, gleichfalls rhombische Form, den β-Bibromkampfer und folgen hier (sub Nr. 19) genauere krystallographische Daten, welche an den Krystallen dieser zweiten isomeren Modification neuerlich

ermittelt wurden. Von den übrigen vorgenannten Verbindungen gehören vier dem rhombischen (Nr. 18, 20, 21, 22), zwei dem monosymmetrischen (Nr. 16, 17) und zwei dem asymmetrischen Systeme (Nr. 23, 24) an.

Kampholsäure.

$C_{10}H_{18}O_2$.

Krystallsystem monosymmetrisch. (Taf. I, Fig. 1—3.)

$$a : b : c = 1 \cdot 0935 : 1 : 1 \cdot 2810,$$

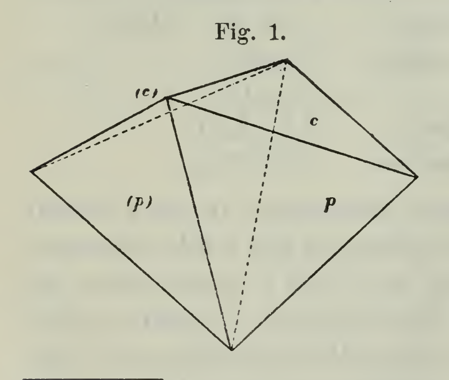
$$ac\,(\eta) = 64° \; 40^1/_3{}'.$$

Beobachtete Formen:

$$c(001) \;.\; a(100) \;.\; p(110) \;.\; r'(\bar{1}01) \;.\; \rho'(\bar{7}06))$$
$$0P \qquad \infty P\!\!\!/\infty \qquad \infty P \qquad P\!\!\!/\infty \qquad {}^7/_6 P\!\!\!/\infty.$$

Messbare Krystalle dieser Verbindung[1] scheint man bisher noch nicht erhalten zu haben; die mir vorliegenden bildeten sich aus einer Lösung in Petroleumäther, sowie aus einer Mischung des letzteren mit Äther. Ihr Habitus ist ein wechselnder; es fanden sich meist nur von (001).(100) und (110) begrenzt, prismatische Formen nach c und b, sowie tafelige durch vorwaltendes (001) (Fig. 1—3). Die Kante (001.$\bar{1}$00) wird zuweilen durch ein Hemidoma mit stark aufgewölbten Flächen abgestumpft; die Neigung desselben zu (001) lag in acht Fällen zwischen den weit abstehenden Grenzen 64—76° und konnte demnach nicht zur Bestimmung der c-Axe verwendet werden.

Fig. 1.



Von den untersuchten siebenundzwanzig Krystallen erwiesen sich zwei als gut messbare Zwillinge der Combination (001 . (110) mit einem rückwärtigen Hemidoma als Zwillingsebene; wird diese als $r'(\bar{1}10)$ angenommen, so stimmen mit der Neigung cr'

[1] Annal. d. Chemie 38 S. 337 (Delalande), 145 S. 201 (Malin), 107 S. 249 (Barth), 162 S. 259 (Kachler).

zwei von den erwähnten acht Messungen, welche durch ein Intervall von 4° von den übrigen getrennt sind, das Mittel aus den letzteren mit den Grenzwerthen 68—76° führt auf die Indices ($\bar{7}06$), welche annähernd die Position der ρ'-Flächen angeben.

Die obigen Elemente gründen sich auf den aus nur vier Messungen der Zwillingskanten $c(c)$ und $p(p)$ ermittelten Werth ($\bar{1}01.\bar{1}00$) = 50° 33' 10″ und auf die aus 13 und 14 correlaten Messungen folgenden Werthe ($110.1\bar{1}0$) = 89° 19' 40″ und (001.110) = 72° 17' 10″.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
$c(001):a(100)$	64° 40 1/3	64°18	11	64°8 — 64°36
$p(110)$	72 17	* { 72 17	7	71 55 — 72 42
$p'(\bar{1}10)$	107 43	* { 107 43	7	107 18 —108 18
$p(110):a(100)$	44 40	44 39	7	44 29 — 44 45
$p'(\bar{1}10)$	90 40 1/3	* { 90 46	8	90 23 — 91 16
$p''(1\bar{1}0)$	89 19 2/3	* { 89 31	5	89 12 — 89 47
$r'(\bar{1}01):c(001)$	64 46 1/2	64 36 1/2	2	64 23 — 64 50
$a'(\bar{1}00)$	* 50 33	—	—	— —
$\rho'(\bar{7}06):c(001)$	71 25 1/3	71 46	6	68 1 — 76 15
$c(001):(c)[001]$[1]	50 27	50 39 1/2	2	49 39 1/2— 51 39 1/2
$p'(\bar{1}10):(p')[\bar{1}10]$[1]	53 44	53 51 1/2	2	53 50 — 53·53

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene; der Winkel wurde im Mohnöl bei gelbem Lichte circa 44 1/2° gefunden.

Nach (001) platte Krystalle zeigen im Konoskop[2] eine Axe, welche unter 15° seitlich von der Normale auf (001) gegen die scharfe Kante ca' hin liegt. In einem Zwilling nach ($\bar{1}01$) mit vertical gestellter Zwillingsebene sieht man durch die

[1] Zwillingskanten.

[2] Nach dem Vorschlage von Tschermak (Mineralogie, 2. Auflage, S. 168, 172) werden im Folgenden mit „Konoskop“ das Polarisations-Instrument zur Beobachtung im convergenten Lichte und mit „Orthoskop“ das Mikroskop mit Polarisationsvorrichtung bezeichnet.

beiden geneigten (001) je eine Axe beiderseits von der Mitte der Mikrometerplatte im Konoskop um circa 27° entfernt, austreten. Ein natürliches dünnes Plättchen nach (110) gab im Mittel von 20 bei gelbem Lichte im Orthoskop vorgenommenen Messungen die Auslöschungsrichtungen unter $51^1/_2$ und $38^1/_2$ gegen die verticale Kante geneigt.

Die Elemente der Kampholsäure ($C_{10}H_{18}O_2$) werden jenen der Kampfersäure ($C_{10}H_{16}O_4$)[1] vergleichbar, wenn man die Axen *a* und *c* der letzteren verdoppelt.

Nitrooxykampfer.

$C_{10}H_{15}(NO_2)O_2$.

Krystallsystem monosymmetrisch. (Taf. I, Fig. 4 u. 5.)

$$a : b : c = 0\cdot7617 : 1 : 0\cdot4310.$$

$$ac(\eta) = 89° \, 18^1/_2{}'.$$

Beobachtete Formen:

$a(100)$.	$b(010)$.	$p(110)$.	$\pi(120)$.	$q(011)$.	$g(021)$.	$\rho(201)$
$\infty \bar{P} \infty$	$\infty \breve{P} \infty$	∞P	$\infty \breve{P} 2$	$\breve{P} \infty$	$2 \breve{P} \infty$	$-2 \bar{P} \infty$.

Die indirect aus β-Bibromkampfer dargestellte Verbindung[2] krystallisirt aus der Lösung in verdünntem Alkohol in kurzen, höchstens 1 Mm. breiten Nadeln (Schm. 170° C.) von anscheinend rhombischem, der Combination (110.101) entsprechendem Habitus. Bei näherer Untersuchung zeigen sich aber die letzteren Flächen fast ausnahmslos nach einer äusserst stumpfen Kante parallel ihrer Höhenlinie gebrochen oder in dieser Richtung von feinen Linien durchsetzt; auch sieht man dann u. d. M. eine Theilung der *b*-Flächen durch eine feine verticale Linie. Durch diese Merkmale erweisen sich die Krystalle als monosymmetrische Zwillinge nach (100), womit auch die immer von 90° abweichende Kante *qa* in Übereinstimmung ist (Fig. 5).

Die Bezeichnung der vorwaltenden prismatischen Flächen als (120) lässt die Ähnlichkeit der Elemente mit jener des Bibrom-

---

[1] $a : b : c = 0\cdot6527 : 1 : 0\cdot5475$. $\eta = 69° 6^1/_2$. (Diese Sitzungsberichte, LXXIII. Band, I. Abtheilung, 1876.)

[2] Diese Sitzber. LXXXVIII. Bd. (II.) 1883, S. 351.

kampfer ($C_{10}H_{14}Br_2O$) und des Bromnitrokampfer ($C_{10}H_{14}Br$-$(NO_2)O$) hervortreten; untergeordnete Flächen der Prismenzone sind (110), (100) und (010).

Die Nadeln werden durch (011) geschlossen; selten sind (021) und (201) (Fig. 4), sowie sehr kleine unbestimmbare Flächen, welche unter 3—5° gegen (021) geneigt, in der Zone (021.100) liegen. — Nur in drei Fällen war bei den minimalen Dimensionen der betreffenden Flächen eine verlässliche Messung der einspringenden Zwillingskante $q(q) = 1° 16'$ (Mittel von 1° 12'—1° 18') möglich. Für die Rechnung wurden nebst dem aus letzterer folgenden Werthe von qa (89° 22') die correlaten Messungen von qb und $q'q$, und jene von $\pi'\pi$ benützt.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
$q(011):b(010)$	66° 41	* {66° 40¾	11	66° 33' — —° 49'
$q'(0\bar{1}1)$	46 38	{46 36	5	46 32 — — 43
$g(021)$	17 26¾	17 29½	1	—
$a(100)$	* 89 22	89 39	6	89 6 — — 54
$p(110):a(100)$	37 17¾	37 34 *ca*	3	37 12 — 38 18
$p'(\bar{1}10)$	105 24½	—	—	—
$\pi(120):b(010$	33 17	33 15	10	32 56 — 33 20
$a(100)$	56 43	56 36½	9	55 55 — 57 12
$\pi'(\bar{1}20)$	66 34	* 66 34	42	66 17 — 67 2
$p(110)$	19 25	19 17 *ca*	4	18 45 — 20 21

Das optische Verhalten ist entsprechend der Form, ähnlich jenem rhombischer Krystalle. Die Auslöschungsrichtungen an der Zwillingsnath auf (010) bilden einen sehr spitzen Winkel (4—5°); gleichfalls mit (010) aufliegende Nadeln zeigen im Konoskop zwei durch die π-Flächen mit grosser Apertur austretende Axen in einer Ebene, scheinbar normal auf die verticalen Kanten.

Bromnitrokampfer.

$C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$.

Krystallsystem rhombisch:

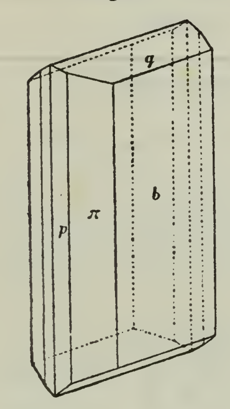
$a:b:c = 0\cdot7390:1:0\cdot4757.$

Beobachtete Formen:

(100) . *b*(010) . *q*(011) . *p*(110) . π(120):
∞P̄∞ ∞P̆∞ P̆∞ ∞P ∞P̆2

Von dieser zuerst durch R. Schiff[1] dargestellten Verbindung (Schm. 108—109° C.) lagen mir Kryställchen vor, welche sich aus einer mit Petroleumäther versetzten Lösung in absolutem Alkohol gebildet hatten. Ihre Formen sind sehr dünne rectanguläre, meist vertical verlängerte Täfelchen mit zugeschärften Rändern, vorwaltend durch (010).(120).(011) begrenzt.

Fig. 2.



Durch die Annahme der untergeordneten prismatischen Flächen als (110), werden die Elemente jenen des α-Bibromkampfer ($C_{10}H_{14}Br_2O$) und des Nitrooxykampfer ($C_{10}H_{15}(NO_2)O_2$) genähert. Ausser (120) und (110) treten noch andere schmale Flächen auf, denen complicirte Indices zukommen; (100) ist selten.

Die sämmtlichen Flächen, mit Ausnahme von (110), sind stark glänzend und in der Regel schwach verzogen, geknickt oder gewölbt, jene von (010) sind zartschuppig oder mit schildförmigen Erhabenheiten bedeckt; das Fadenkreuz wird daher nur in einzelnen Fällen reflectirt.

Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid und zweite (+) Mittellinie die Makroaxe, $v > \rho$. Im Mittel aus je zwanzig Bestimmungen im Mohnöl an zwei nach (010) platten Kryställchen ergab sich

$$2H_0 \begin{cases} \text{gelb} = 106° \ 57 \ (\text{Na}) \ (106° \ 34 - 107° \ 20) \\ \text{roth} = 106 \ \ 41 \ (\text{Li}) \ (106° \ 15 - 107° \ 7) \end{cases}$$

---

[1] Berl. Ber. 1880, S. 1407.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
$q(011):b(010)$	64° 33½	* { 64° 31	18	63° 40 — 65° 0
$q'(0\bar{1}1)$	50 53	50 43 }	12	50 24 — 51 4
$p(110):a(100)$	36 27⅔	36 7	1	—
$p''(1\bar{1}0)$	72 55⅓	72 51	1	—
$\pi(120):b(010)$	34 5	* { 34 4	26	33 4 — 34 37
$\pi''(1\bar{2}0)$	111 50	111 46 }	16	111 40 —112 11
$p(110)$	19 27⅓	19 30	6	19 19 — 19 48

β-Bibromkampfer.

$C_{10}H_{14}Br_2O$.

(Taf. I, Fig. 6.)

Zur krystallographischen Untersuchung des β-Bibromkampfer (Schm. 115° C.), deren Resultate in der Sitzung am 16. März 1882 mitgetheilt wurden,[1] dienten Krystalle aus alkoholischer Lösung, welche in minimalen Dimensionen und häufig mit nicht völlig ebenen Flächen ausgebildet, nur ausnahmsweise genauere Messungen zuliessen. Neuerer Zeit erhielt ich grössere ausgezeichnete Krystalle dieser Substanz, die sich aus der Lösung in Aceton gebildet hatten, deren Messung im Vergleiche zu den früheren zu etwas abweichenden Ergebnissen führte.[2] Mit Rücksicht auf die meist vorzüglichen neueren Beobachtungen würden die folgenden Daten für den β-Bibromkampfer Geltung haben, falls man nicht die Differenzen der beiden Untersuchungsreihen auf Rechnung der Verschiedenheit des Lösungsmittels setzen wollte, für welche Annahme aber eine wenigstens annähernd gleiche Güte des verglichenen Materiales erforderlich wäre.

Die bereits (a. a. O.) erwähnten morphologischen Beziehungen der beiden isomeren Bibromkampfer werden durch die neuere Untersuchung des β-Bibromkampfer nicht berührt; in

[1] Diese Sitzb. LXXXV. Bd. I. Abth., S. 144: $a:b:c = 0\cdot9501:1:0\cdot5206$.

[2] S. Zeitschr. f. Kryst. VII. Bd., S. 587.

den sehr ähnlichen rhombischen Formen beider, die auch, wie sich nun zeigte, in der gleichen hemiedrischen Entwicklung der (111) übereinstimmen, verhalten sich bei nahezu gleichen Längen der Verticalen, die Brachyaxen fast genau wie 5 : 6. Der Vergleich der Elemente des α- und des β-Bibromkampfer [1] ergibt nämlich für die betreffenden Längen

$$a_\alpha : a_\beta = 1 : 1\cdot202.$$

In den optischen Verhältnissen, deren Ermittlung für den β-Bibromkampfer erst diesmal an bis 1 Ctm. hohen klaren Krystallen möglich war, erweisen sich aber grosse Verschiedenheiten zwischen den beiden isomeren Verbindungen.

Die Resultate der neueren Messungen am β-Bibromkampfer (Krystalle aus Aceton) sind die folgenden

$$a : b : c = 0\cdot9527 : 1 : 0\cdot5186.$$

Beobachtete Formen:

$a(100)$. $b(010)$. $p(110)$. $\pi(210)$. $q(011)$. $r(101)$. $o\,\varkappa(111)$.
$\infty P\bar{\infty}$ $\infty P\breve{\infty}$ ∞P $\infty P\bar{2}$ $P\breve{\infty}$ $P\bar{\infty}$ $P/2$

Habitus prismatisch nach der c- oder nach der a-Axe; dem ersteren gehören die flächenreicheren Combinationen an (Fig, 6).

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
$q(011):a(100)$	90° —	90 —	3	89° 57' — 90° 3'
b (010)	62 35¼	62 37	12	62 30 — 62 41
q' (01̄1)	—	54 49½	9	54 42 — 55'
$r(101):a$ (100)	61 26⅕	61 29	6	61 25 — 31
b (010)	90 —	89 59¾	4	89 54 — 90° 5'
r'(1̄01)	57 7½	—	—	—
q(011)	38 46⅙	38 45	3	38 44 — 45'

[1] α-Bibromkampfer (61° C.) $a : b : c = 0\cdot7925 : 1 : 0\cdot5143$.
β-Bibromkampfer (115° C.) $\alpha : b : c = 0\cdot9527 : 1 : 0\cdot5186$.
Über die beiden isomeren Bibromkampfer, siehe Kachler und Spitzer's Abhandl. in diesen Sitzb. II. Abth.. Bd. LXXXV. 1882. S. 596; Bd. LXXXVII, 1883, S. 1133 u. Bd. LXXXVIII, 1883, S. 228.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
p(111) : *a*(100)	43° 36¾	43° 44	6	43° 36' — 48'
b(010)	46 23¼	46 19	8	46 12 — 24
p"(1$\bar{1}$0)	87 13½	—	—	—
q(011)	71 29	71 29	4	71 28 — 31
r(101)	69 44¾	69 46	2	69 43 — 49
π(210) : *a*(100)	25 28¼	25 33½	8	25 19 — 40
π" (2$\bar{1}$0)	50 56½	—	—	—
p(110)	18 8½	18 4	9	18 0 — 10
o(111) : *a*(100)	64 12½	64 16	5	64 10 — 20
b(010)	65 30⅓	65 26½	2	65 26 — 27
o" ($\bar{1}\bar{1}$1)	73 52½	73 53	1	—
q(011)	—	25 47½	7	25 43 — 53
r(101)	24 29⅔	24 30	4	24 26 — 32
p(110)	53 3¾	53 3	1	—

Für die optische Untersuchung wurden aus den Krystallen drei Flächen parallel den drei Pinakoiden geschnitten;[1] jene nach (001) und (100) ergaben Folgendes.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel zu (010)[2], die erste negative Mittellinie parallel c; $\rho < v$.

Messungen im Mohnöl ergaben im Mittel aus je zwölf Ablesungen

[1] Für die Herstellung von Platten aus weichen brüchigen Krystallen besonders von kleinen Dimensionen empfiehlt es sich, die in der richtigen Stellung mittelst Wachs auf einer Glasplatte befestigten Krystalle mit Gypsbrei zu umgeben und denselben erhärten zu lassen. Auf diese Weise erhielt ich aus einem 3—4 Mm. grossen Krystalle eine Platte parallel dem nicht vorhandenen (001), welche sammt der umgebenden Gypsmasse auf ½ Mm. Dünne gebracht werden konnte, ohne dass das Präparat die handlichen Dimensionen von 1□ Cm. eingebüsst hätte.

[2] In der früheren Mittheilung (diese Sitzb. LXXXV. Band, S. 144) ist die Ebene d. opt. Axen unrichtig angegeben.

		1 Mm. Platte	1/2 Mm. Platte	
$2H_a$	roth	86° 53'	86° 45'	(Li)
	gelb....	87 27	87 11	(Na)
	grün ...	—	77 33	(Tl)
$2H_o$	roth	117 50		
	gelb....	117 15.		

Aus den besseren Bestimmungen von $2H_a$ an der dünneren (001)-Platte und aus jenen von $2H_o$ folgt der innere Winkel der optischen Axen

$$2V_a = 77° 51' \text{ (Na).}$$

Für den α-Bibromkampfer wurde früher erhalten (siehe diese Berichte LXXXV. Band)

Ebene der optischen Axen parallel (001), erste negative Mittellinie a, $\rho > v$

$$2V_a = 56° 5 \text{ (Na).}$$

Bibrommononitrokampfer.

$C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$.

Krystallsystem rhombisch

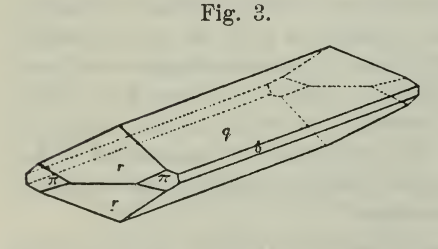
$$a : b : c = 0\cdot8472 : 1 : 0\cdot5684.$$

Beobachtete Formen:

$b(010)$. $q(011)$. $r(101)$. $\pi(210)$
$\infty P\breve{\infty}$ $P\breve{\infty}$ $P\bar{\infty}$ $\infty P\bar{2}$

Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf β-Bibromkampfer dargestellte Verbindung krystallisirt aus der Lösung in Alkohol in büschelförmig gruppirten farblosen Nadeln, die bei 130° C. schmelzen.[1] Aus der Lösung in Ätheralkohol wurden Nadeln oder Säulchen erhalten, die nach der Brachyaxe gestreckt und vorwaltend

Fig. 3.



[1] Sitzb. der Wr. Akademie II. Abth. Bd. LXXXV. 1882, S. 609 und Bd. LXXXVIII, 1883, S. 241.

von (011) und (101) begrenzt sind, bei welcher Stellung die morphologischen Beziehungen zu dem Bibromkampfer und Bromnitrokampfer hervortreten.

Die bis 2 Mm. breiten Säulchen erscheinen meist als hohle, dünnwandige Formen mit stark verzogenen (011)-Flächen; nur an den feinsten Nadeln sind die letzteren genauer messbar, während die (101) auch an den grösseren Krystallen gut reflektirten. (010) und (210) sind stets von äusserst geringer Ausdehnung

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
q(011) : *b*(010)	60° 23	—	—	—
q'(0$\bar{1}$1)	—	59° 13$\frac{3}{4}$	22	58° 45' — 59° 22'
r(101) : (100)	56 8$\frac{1}{2}$	—	—	—
r(10$\bar{1}$)	—	112 17'	18	111 52 — 112 41
π(210) : *b*(010)	67 2$\frac{1}{2}$	67 1	6	66 35 — 67 28
r(101)	59 8	59 19	3	59 13 — 59 26

Eine optische Untersuchung war wegen der röhrenförmigen Beschaffenheit der dickeren Nadeln nicht ausführbar. Die dünnsten zeigten gerade Auslöschung.

Anhydrokamphoronsäure.

$C_9H_{12}O_5$.

Krystallsystem rhombisch. (Taf. 1, Fig. 7—8.)

$a : b : c = 0\cdot9634 : 1 : 0\cdot8170.$

Beobachtete Formen:

b(010) . *q*(011) . *r*(101) . *p*(110) . *o*(111).
∞*P*$\breve{\infty}$ *P*$\breve{\infty}$ *P*$\bar{\infty}$ ∞*P* *P*

Aus der Lösung des constanten Destillates der Kamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ [1] in absolutem Äther bildeten sich die bei 135 bis 136° schmelzenden Krystalle von der obigen Zusammen-

[1] Isomer mit der asymmetrischen Hydrooxykamphoronsäure. (Diese Sitzb. LXXIII. Bd. I. 1876). Beide Isomeren liefern nach Kachler und Spitzer mit Brom an H ärmere Derivate und zwar erhält man aus der

setzung. Die Formen sind entweder Säulchen nach der Brachyaxe (101).(011) und (010) (Fig. 7) oder vorwaltend von (101) und (010) begrenzte würfelähnliche oder tafelige Combinationen (Fig. 8); zuweilen bedingen auch zwei parallele (101)-Flächen die Tafelform. Stets untergeordnet erscheinen (110) und (111); (110) mit meist stark convexen Flächen ist selten messbar, auch die Flächen der übrigen Formen haben gewöhnlich eine für genaue Messungen ungünstige Beschaffenheit und geben Abweichungen von der richtigen Lage, welche bei parallel sein sollenden Flächen bis $1^1/_2°$ erreichen. Besonders bemerkbar und bei der Systemsfrage störend, waren die bis 3° übersteigenden Differenzen zwischen den Kanten (101) : (011); nur an drei von 20 gemessenen Krystallen waren zwei benachbarte und nur einmal sämmtliche vier Kanten an einem Pole messbar, und in keinem Falle wurden dieselben gleich gross gefunden.

Im Zusammenhalte sämmtlicher Beobachtungen liesse sich für diese Verbindung auch eine monosymmetrische Form mit sehr geringer Axenschiefe annehmen, es hat aber die rhombische Bestimmung mit Rücksicht auf den Habitus der Combinationen die grössere Wahrscheinlichkeit. Auch die optische Untersuchung gab über das System keinen unzweifelhaften Aufschluss. Die Stellung der Krystalle wurde so gewählt, dass die Elemente mit jenen des in der Zusammensetzung zunächst stehenden monosymmetrischen Kampferderivates $C_9H_{12}O_6$ vergleichbar werden.

$$C_9H_{12}O_6,\ a':b':c' = 0\cdot6264:1:0\cdot5289,\ a'c' = 84°\ 15'$$
$$C_9H_{12}O_5,\ a:b:c = 0\cdot9634:1:0\cdot8170,\ ac = 90°\ 0$$
$$a:a' = 1:0\cdot650,\ c:c' = 1:0\cdot647.$$

Das Längenverhältniss sowohl der a- als auch der c-Axen in den beiden Verbindungen ist demnach das gleiche und zwar nahezu wie 3 : 2.

Kamphoronsäure die monosymmetrische Oxykamphoronsäure $C_9H_{12}O_6 + H_2O$ (a. a. O.) und aus der Hydrooxykamphoronsäure das monosymmetrische Derivat $C_9H_{12}O_6$ (a. a. O.) LXXXIII. Bd, I. 1881). — Über Kamphoronsäure (und Anhydro-Kamphoronsäure) s. Kachler u. Spitzer (a. a. O.) XCI. Bd. (II) 1885 S. 553.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
$r(101):b(010)$	90° —'	89° 49'	6	89° 33'— 90° 12'
$a(100)$	49 42	—	—	—
$(10\bar{1})$	—	99 24	24	98 3 —100 23
$q(011):b(010)$	—	50 45	17	50 10 — 51 28
$q'(0\bar{1}1)$	78 30	78 30	9	78 9 — 78 42
$r(101)$	53 48	53 52	23	52 20 — 55 5
$p(110)$	63 57²/₃	63 51	1	—
$p(110):b(010)$	46 4	45 15 ca	4	44 9 — 46 14
$p'(1\bar{1}0)$	87 52	—	—	—
$r(101)$	62 14¹/₃	62 27	1	—
$o(111):b(010)$	58 4¹/₃	59 31 ca	3	58 43 — 59 57
$r(101)$	31 55²/₃	28 59 ca	3	28 28 — 29 25
$q(011)$	33 17²/₃	32 31	3	32 13 — 32 54

Ein parallel (010) dünn geschliffener Krystall erwies im Orthoskop bei gelbem Lichte die Auslöschungen annähernd parallel und senkrecht zur Kante qb; ich fand auf (010) die Auslöschung schwankend zwischen 0 und 2° im Mittel von zwanzig Bestimmungen 1°; auf der jenseitigen Schliffläche des Krystalls war eine zur Einstellung geeignete scharfe Kante nicht vorhanden.

Die Ebene der optischen Axen ist das Brachypinakoid und die Verticale erste Bisectrix, $\rho < v$.

Da an den Krystallen das basische und das Makropinakoid fehlen, ist es unsicher, ob die beiden nach diesen Ebenen geschliffenen Platten auch wirklich die richtige Lage hatten[1] und konnte daher den mit der Platte parallel (001) erhaltenen anscheinend monosymmetrischen Ergebnissen kein Gewicht beigelegt werden.

Mittelst der Platte parallel (001)? ergab sich der scheinbare Winkel der optischen Axen in Luft für

---

[1] Die Platten wurden aus den kleinen Krystallen, nach der früher (Seite 113) erwähnten Methode hergestellt.

roth = 67° 26' (18) $LiSO_4$
gelb = 68 4 (15) NaCl
grün = 68 44 (1) $TlSO_4$

in Mohnöl für gelb = 44° 10' (12).

Die Distanz der einen (*A*) und der andern Axe (*B*) von der Plattennormale (*N*) wurde mittelst der Spiegelungsmethode sehr ungleich gefunden ($AN = 27°$, $BN = 41°$ NaCl) und war auch die Saumfärbung der hyperbolischen Büschel durch die beiden Axenpunkte eine ungleiche, woraus in Vergleich mit den stauroskopischen Resultaten auf (010) eine sehr starke Abweichung der Platte von (001) folgen würde.

Die zweite nach (100)? hergestellte Platte war von Sprüngen durchsetzt, so dass die Beobachtung der beiden sehr weit geöffneten Axen unmöglich war; nur eine allein konnte ins Gesichtsfeld gebracht werden und wurde die Apertur durch sehr approximative Einstellung auf diese Axe und die Mitte des Curvensystems in Öl bei gelbem Lichte mit etwa 150° bestimmt.

Kampferderivat

$C_8H_{12}O_4$.

Krystallsystem rhombisch. (Taf. II, Fig. 9 und 10.)

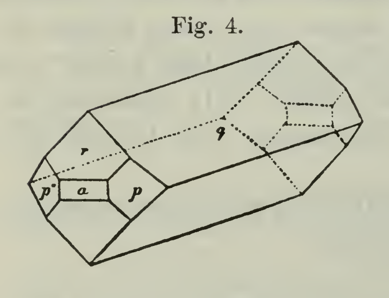
$a : b : c = 0 \cdot 9877 : 1 : 1 \cdot 1236$.

Beobachtete Formen:

$c(001)$. $a(100)$. $b(010)$. $r(101)$. $\rho(102)$. $q(011)$. $p(110)$
$0P$ $\infty\bar{P}\infty$ $\infty\breve{P}\infty$ $\bar{P}\infty$ $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$ $\breve{P}\infty$ ∞P

$\pi(120)$. (122).
$\infty\breve{P}2$ $\breve{P}2$

Fig. 4.



Die Kryställchen dieser durch Oxydation der Kamphoronsäure ($C_9H_{14}O_6$) mit Kaliumpermanganat u. Schwefelsäure erhaltenen Verbindung (Schm. 222° C. uncorr.)[1] besitzen einen verschiedenen Habitus (*a*) kurz prismatisch

[1] Diese Sitzungsberichte XC. Bd. II. 1884, S. 142.

nach der *c*-Axe, Fig. 9, (*b*) rectangulär-tafelig durch (100), Fig. 10, (*c*) domatisch nach der *a*- oder *b*-Axe (s. d. Holzschnitt.)

In der Prismenzone sind die fast rechtwinkelig geneigten als (110) bezeichneten Flächen die vorwaltenden, sie sind auch ebener als die mit verticalen undulirten Linien versehenen (120).

Die glatten Makrodomen (101) und (102) haben eine wechselnde Ausdehnung. An den rectangulären Täfelchen kommt (011) meist nur mit einem parallelen Flächenpaare vor und werden die Kanten (011 : 100) zuweilen schmal durch (122) abgestumpft.

An solchen Formen ist nicht selten (100) nach einer in diagonaler Richtung verlaufenden Axe sehr flach gewölbt. Diese Wölbung steht in Connex mit einer Fläche, welche in einem Falle ziemlich eben und schimmernd, mittelst approximativer Messungen als (24.1.15) = $^8/_5 P\overline{24}$ bestimmt werden konnte.[1]

Grundlagen der Rechnung sind die Werthe

$$(110.1\bar{1}0) = 90° 42' 40'' \ (20)$$
$$(110.102) = 69 \ \ 24 \ \ 10 \ \ (16).$$

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
r(101) : *a*(100	41° 19'	41° 13'	19	41° 4' — 18'
r′($\bar{1}$01)	97 22	97 32	5	96 58 —97° 45
ρ(102) : *a*(100)	60 22	60 21½	6	60 15 — 25
c(001)	29 38	29 40	2	29 25 — 54
ρ′($\bar{1}$02)	59 16	59 17	7	59 5 — 29
r(101)	19 3	19 6	6	18 54 —19 19
q(011) : *a*(100)	90 0	89 58½	5	89 52 —90 4
c(001)	48 20	48 49	1	—
q′(0$\bar{1}$1)	96 39¾	96 46	4	96 42 — 52
ρ(102)	54 42	54 44¾	4	54 34 — 58

[1] Für $x = (24.1.15)$ ergab die Rechnung $xa = 28° 17'$ (gem. 28° 55' *ca*); $xr = 13° 15^1/_2$ (gem. 12° 39' *ca*); und $xq = 70° 5'$ (gem. 69° 45' *ca*).

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
$p(110):a(100$	44 38²/₃	44 37	11	44° 26' — 46'
$b(010)$	45 21¹/₃	45 21	4	45 16 — 27
$p'(\bar{1}10)$	90 42²/₃	90 40	9	90 18 — 49
$\rho(102)$	69 24	69 24	16	69 5 — 46
$\pi(120):\pi'(120)$	53 42	53 52	2	53 36 — 54° 9'
$p(110)$	18 30¹/₃	18 27	5	18 7 — 40
$\rho(102)$	77 5²/₃	77 14	3	77 9 — 21
$q(011)$	48 12¹/₃	48 8	4	48 0 — 13
$(122);a(100)$	69 17	69 18	1	—
$q(011)$	20 43	20 46	1	—

Die Auslöschungen der rectangulären Täfelchen sind parallel den Kanten *ap* und *ar*; durch *a* zeigen sich keine Axen. Zu anderen optischen Untersuchungen waren die Dimensionen der Krystalle zu gering.

Silbersalz des Kampferderivates $C_8H_{12}O_4$. [1]

$C_8H_{11}AgO_4$.

Krystallsystem asymmetrisch. (Taf. II, Fig. 11 u. 12.)

$a:b:c = 0\cdot5726:1:0\cdot5737.$

Winkel der Axen im ersten Octanten (vorne, oben, rechts): $cb(\xi) = 92°\,3'\,34''$; $ca(\eta) = 95°\,14'\,44''$; $ab(\zeta) = 91°\,52'\,35''$.

Normalenwinkel der Axenebenen:

$(001.010) = 87°\,45^1/_2$; $(001.100) = 84°\,40^5/_6{}'$; $(100.010) = 87°\,55^1/_2{}'$.

Beobachtete Formen:

$a(100).b(010).c(001).(101).(\bar{1}03).r'(\bar{1}01).(\bar{3}01).o'(\bar{3}31).$
$\infty P\bar{\infty}$ $\infty P\breve{\infty}$ oP $'P'\bar{\infty}$ $^1/_3{}_,P_,\bar{\infty}$ $_,P_,\bar{\infty}$ $3_,P_,\bar{\infty}$ $3_,P$

$e'(\bar{1}31).i'''(\bar{1}\bar{3}3).$
$3_,P\breve{3}$ $P_,\breve{3}_,$

[1] Diese Sitzb. XC. Bd. II. Abth. 1884. S. 142.

Haarbraune demantglänzende pellucide Kryställchen bis 2 Mm. lang und 1 Mm. breit, welche als makrodiagonale Säulchen (001) (100) ($\bar{1}$01) erscheinen, die seitlich durch je eine Fläche $\bar{3}$31 von *o'* und $\bar{1}\bar{1}$3 von *i'''* auffallend unsymmetrisch begrenzt sind. Auch von *r'* findet sich nur die eine $\bar{1}$01-Fläche. Die übrigen beobachteten Formen sind sehr untergeordnet und gleichfalls gewöhnlich nur durch einzelne Flächen vertreten.

Die Messungen gleicher Kanten zeigen oft ansehnliche Schwankungen, wie sie besonders bei den zu Gruppen verwachsenen Kryställchen auftreten, aber auch durch verzogene, gebrochene oder schwach gewölbte Flächen bedingt werden. Bei (010) war die sehr geringe Ausdehnung genauen Messungen hinderlich.

In den Elementen, welche unter diesen Umständen mit einiger Unsicherheit behaftet sind, ist die Ähnlichkeit der Axenwinkel *cb* und *ab* bemerkenswerth. Die immer in grösserer Breite vorhandenen *r'* wurden als ($\bar{1}$01) gewählt, dann erhalten die Axen *a* und *c* nahezu gleiche Längen.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
c(001) : a(100)	84° 40' 50"	* { 84°48'	13	84° 27'—85° 48'
a'($\bar{1}$00)	95 19 10	{ 95 26½'	14	95 23 —95 30
b(010)	87 45 30	* { 87 50	3	87 46 —87 57
b'(0$\bar{1}$0)	92 14 30	{ 92 19	4	92 2 —93 0
a(100) : b(010)	—	* 87 55½	11	87 42 —88 8
(101) : c(001)	42 23 31	42 11	1	— —
r'($\bar{1}$01) : a'($\bar{1}$00)	47 35 51	47 11	7	46 22 —47 59
b(010)	89 52 46	—	—	— —
c(001)	47 43 19	47 42	8	46 36 —48 44
o'($\bar{3}$31) : a'($\bar{1}$00)	—	* 35 13½	12	34 46 —35 40
b(010)	61 51 40	61 34	3	61 27 —61 41
c(001)	—	* 76 56½	9	76 41 —77 4
r'($\bar{1}$01)	39 13 56	39 34	4	38 55 —40 5

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
$e'(\bar{1}31):a'(\bar{1}00)$	66° 38' 23"	67°23'	3	67° 22'—67° 24'
$b(010)$	36 58 23	—	—	—
$c(001$	64 9 48	—	—	—
$r'(\bar{1}01)$	52 54 23	—	—	—
$o'(\bar{3}31$	31 24 53	31 54	3	31 53 —31 55
$i'''(\bar{1}\bar{3}3):a'(\bar{1}00)$	76 56 50	76 59	5	76 35 —77 18
$b'(0\bar{1}0)$	61 59 31	61 37	1	—
$c(001)$	35 18 24	35 13	4	34 52 —35 20
$r'(\bar{1}01)$	39 22 7	39 8	4	38 41 —39 51
$o'(\bar{3}31)$	78 36 3	78 5	1	—

Auf $c(001)$ und $a(100)$ sind die Auslöschungen zur Kante *ca* schief und nahezu gleich, wie sich aus den ungenauen Bestimmungen an drei sehr kleinen Krystallen im Orthoskop ergab. Auf c wurden für die eine Auslöschung (links an der Kante *ca*) die Zahlen 54° 51', 55° 15', 57° 48' und auf a (links) 53° 30' 55° 42' und 56° 30' erhalten.

Die Mittel aus je 30 Beobachtungen wären 55° 58' auf c und 55° 14° auf a.

Dinitrobrommethankalium.

$CKBr(NO_2)_2$.

Krystallsystem asymmetrisch. (Taf. II, Fig. 13—16.)

$a:b:c = 0·7845; 1:0.6619.$

Winkel der Axen im ersten Octanten (vorne, oben, rechts): $cb(\xi) = 77° 15' 17''$; $ca(\eta) = 117° 3' 51''$; $ab(\zeta) = 98° 49' 24''$.

Normalenwinkel der Axenebenen:

$(001.010) = 99° 52' 10''$; $(001.100) = 64° 5' 24''$; $(100.010) = 86° 29' 57''$.

Beobachtete Formen:

$b(010)$	$c(001)$	$r'(\bar{1}01)$	$p(110)$	$p''(1\bar{1}0)$	$o(111)$	$o'(\bar{1}11)$	$o'''(\bar{1}\bar{1}1)$	$\omega'''(\bar{1}\bar{1}2)$
$\infty P\breve{\infty}$	$0P$	$P\bar{\infty}$	$\infty P'$	$\infty' P$	P'	$,P$	$P,$	$\frac{1}{2}P,$

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf α-Bibromkampfer wurde das ölartige Dinitrobrommethan erhalten, dessen Kaliumverbindung schon früher von Losanitsch dargestellt und als eine aus wässeriger Lösung gut krystallisirende Substanz erwähnt wurde. [1]

Die rein gelben, demantartig glänzenden Kryställchen besitzen, wenn sie sich aus kalt bereiteter Lösung gebildet, vollkommen ebene spiegelnde Flächen und ist keine der Formen durch eine besondere Beschaffenheit der Flächen bezeichnet. Dieser Umstand, sowie ein sehr wechselnder Habitus erschweren die Orientirung der Krystalle, an denen meist die sämmtlichen oben genannten Formen, die nur einmal beobachtete (111) ausgenommen, auftreten. Die Combinationen sind entweder tafelig durch das vorwaltende $r'(\bar{1}01)$ Fig. 14 oder (001), oder gestreckt nach der Zonenaxe von (001.110) oder von $(001.1\bar{1}0)$ Fig. 15; seltener sind kurz prismatische Formen nach der Verticalaxe, Fig. 16.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
$c(001):b'(0\bar{1}0)$	80° 7' 50"	80° 5¾'	4	80° 4'—80° 7'
$r'(\bar{1}01):(\bar{1}00)$	66 14 56	—	—	—
$b'(0\bar{1}0)$	76 55 50	76 47	1	—
$c(001)$	—	49 39⅔	10	49 28 —49 49
$p(110):(100)$	34 24 33	—	—	—
$b(010)$	52 5 30	52 4	2	52 1 —52 7
$c(001)$	75 37 10	75 38½	12	75 27 —75 57
$p'''(\bar{1}\bar{1}0):r'(\bar{1}01)$	63 29 10	63 17	3	63 15 —63 20
$p''(1\bar{1}0):(100)$	36 46 52	—	—	—
$b'(0\bar{1}0)$	56 43 3	56 39½	4	56 20 —56 57
$c(001)$	62 2 40	62 2	7	61 45 —62 18
$p(110)$	71 11 25	71 12½	7	70 53 —71 29
$p'(\bar{1}10):r'(\bar{1}01)$	78 21 53	78 22	11	77 56 —78 57
$o(111):c(001)$	38 58 6	38 57	1	—
$p(110)$	36 39 4	36 36	1	—

[1] Berliner Berichte, 1882. S. 471. — Diese Sitzb. LXXXVIII. Band, II. Abth. 1883. S. 235.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
$o'(\bar{1}11):(\bar{1}00)$	69° 31' 58"	—	—	—
$b(010)$	—	68° 38 5/6'	6	68° 34'—68° 47'
$c(001)$	—	58 42 1/3	7	58 37 —58 49
$r'(\bar{1}01)$	—	34 25 1/3	10	34 21 —34 32
$p'(\bar{1}10)$	—	59 15	7	59 6 —59 24
$p(110)$	93 16 10	93 46	1	—
$o'''(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}00)$	69 55 56	—	—	—
$b'(0\bar{1}0)$	49 27 43	49 25	7	49 18 —49 31
$c(001)$	54 6 50	54 7	4	54 6 —54 9
$r'(\bar{1}01)$	27 28 4	27 26	14	27 20 —27 34
$p'''(\bar{1}\bar{1}0)$	50 16 0	50 15 1/3	7	50 2 —50 24
$o'(\bar{1}11)$	61 53 27	—	—	—
$\omega'''(\bar{1}\bar{1}2):(\bar{1}00)$	89 51 55	—	—	—
$b'(010)$	51 28 15	—	—	—
$c(001)$	30 24 55	30 27 1/3	12	30 12 —30 43
$r'(\bar{1}01)$	28 53 24	28 49	5	28 43 —28 55
$p''(1\bar{1}0))$	72 44 43	72 30	1	—
$p'''(\bar{1}\bar{1}0)$	73 57 55	73 45	1	—
$o'''(\bar{1}\bar{1}1)$	23 41 55	23 39 3/4	13	23 19 —23 48

Mehrere Krystallisationen bestanden vorwaltend aus Zwillingen nach dem Gesetze: Zwillingsebene das Makropinakoid (100). Die beistehenden Projectionen geben eine Vorstellung von dem

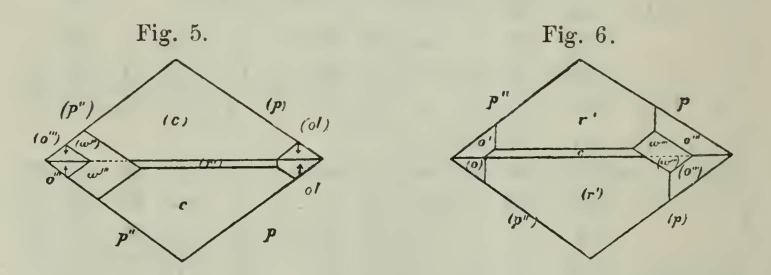
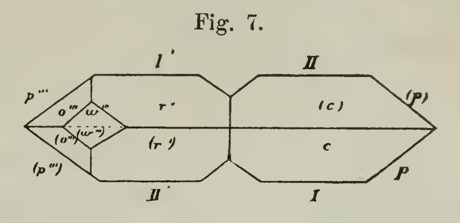


Fig. 5. Fig. 6.

oberen und unteren Ende eines solchen Zwillings. Die Flächen $\omega'''(\bar{1}\bar{1}2)$ der beiden Individuen fallen vermöge ihrer fast rechtwinkeligen Neigung gegen $(\bar{1}00)$ rechnungsmässig nahezu in eine Ebene und war am Goniometer die nur 0° 16' (Suppl.)

betragende Zwillingskante an mehreren Krystallen mit gut spiegelnden Flächen sicher nachzuweisen, während sich an anderen die Spur der Zwillingsebene zwischen den beiden ω'''-Flächen durch die federförmig zusammentretenden schwachen Riefungen parallel zur Kante mit $c(001)$ erkennen liess. Zuweilen sind die Zwillinge bei fehlenden einspringenden Kanten zwischen den $o'(\bar{1}11)$ und den $o'''(\bar{1}\bar{1}1)$-Flächen oben nur von den basischen Pinakoiden ($c:(c) = 128° 11'$), unten von den Domen ($r':(r') = 132° 30'$) nebst den ω'''-Flächen, seitlich von den Prismen $p(110)$ und $p''(\bar{1}\bar{1}0)$, deren gegenüber liegende Zwillingskanten 73° 34' und 68° 49' messen, begrenzt. Nicht selten fanden sich auch Formen, deren oberes Ende in der beistehenden Projection dargestellt ist; sie erwiesen sich als Penetrationen von nach der Kante cr gestreckten Zwillingen des (100)-Gesetzes.

Fig. 7.



Die Normalenwinkel der Flächen an den Zwillingskanten sind nachstehend zusammengestellt.

Zwillingskanten	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z.	Grenzwerthe
$c:(c)$	51°49'12 (a)	51° 26'	8	51° 16' — 51° 36'
$r':(r')$	47 30 8" „	47 57	3	47 54 — 48 2
$r':(c)$	2 9 32 „	2 3	6	1 41 — 3 48
$p:(p)$	111 10 54 „	111 11	4	111 6 —111 20
$p'':(p'')$	106 26 16 „	—	—	—
$o':(o')$	40 56 4 (e)	—	—	—
$o''':(o''')$	40 8 8 (e)	40 36	1	—
$\omega''':(\omega''')$	0 16 10 (a)	0 19	3	0 17 — 0 21

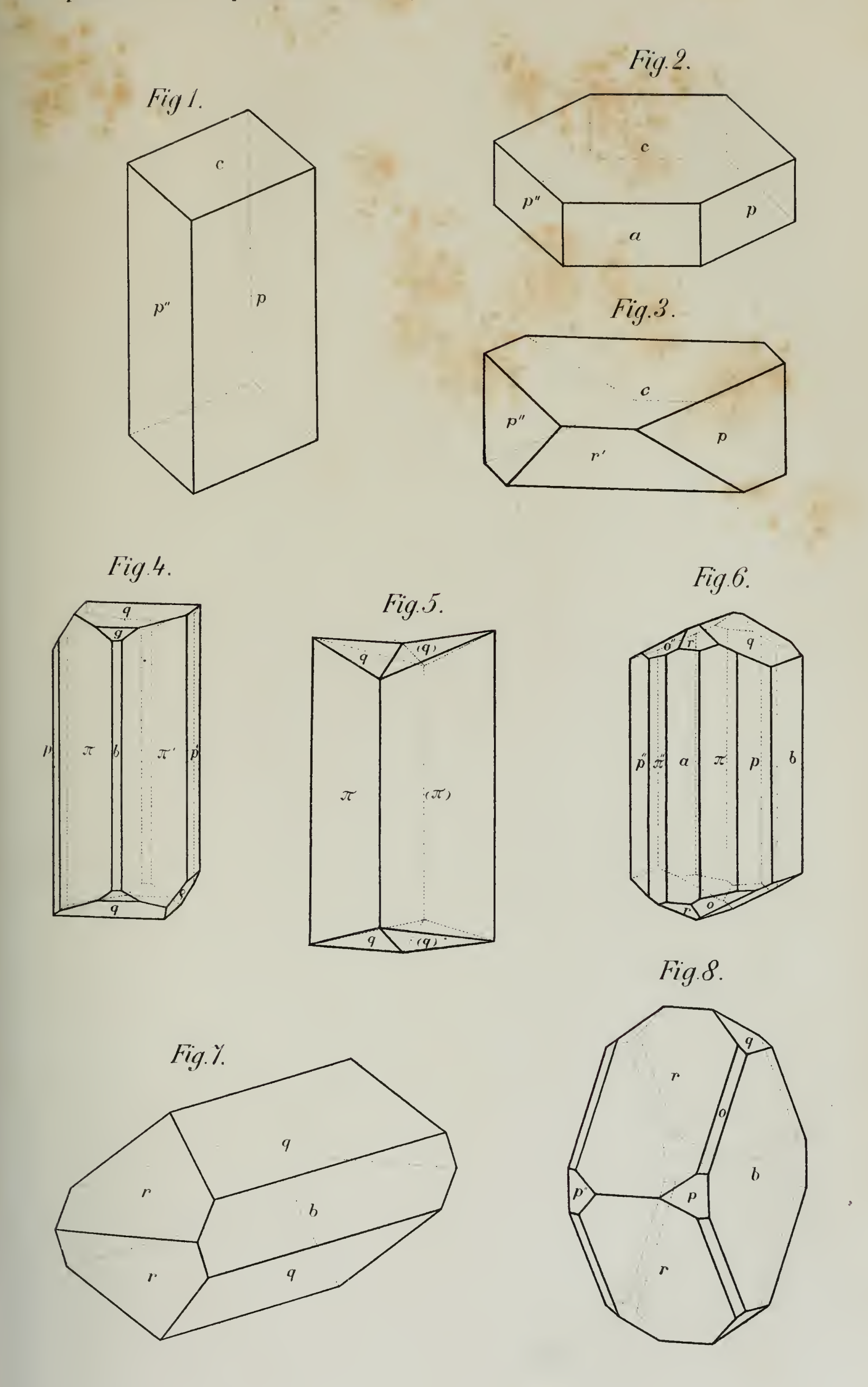
Eine optische Untersuchung der Kryställchen musste ihrer geringen Dimensionen wegen unterbleiben. Nur die Haupt-

schwingungsrichtungen liessen sich an einem natürlichen Plättchen parallel $(1\bar{1}0)$ im Orthoskop bestimmen.

Es ergaben sich im Mittel von je acht Beobachtungen die Winkel derselben zu den Kanten:

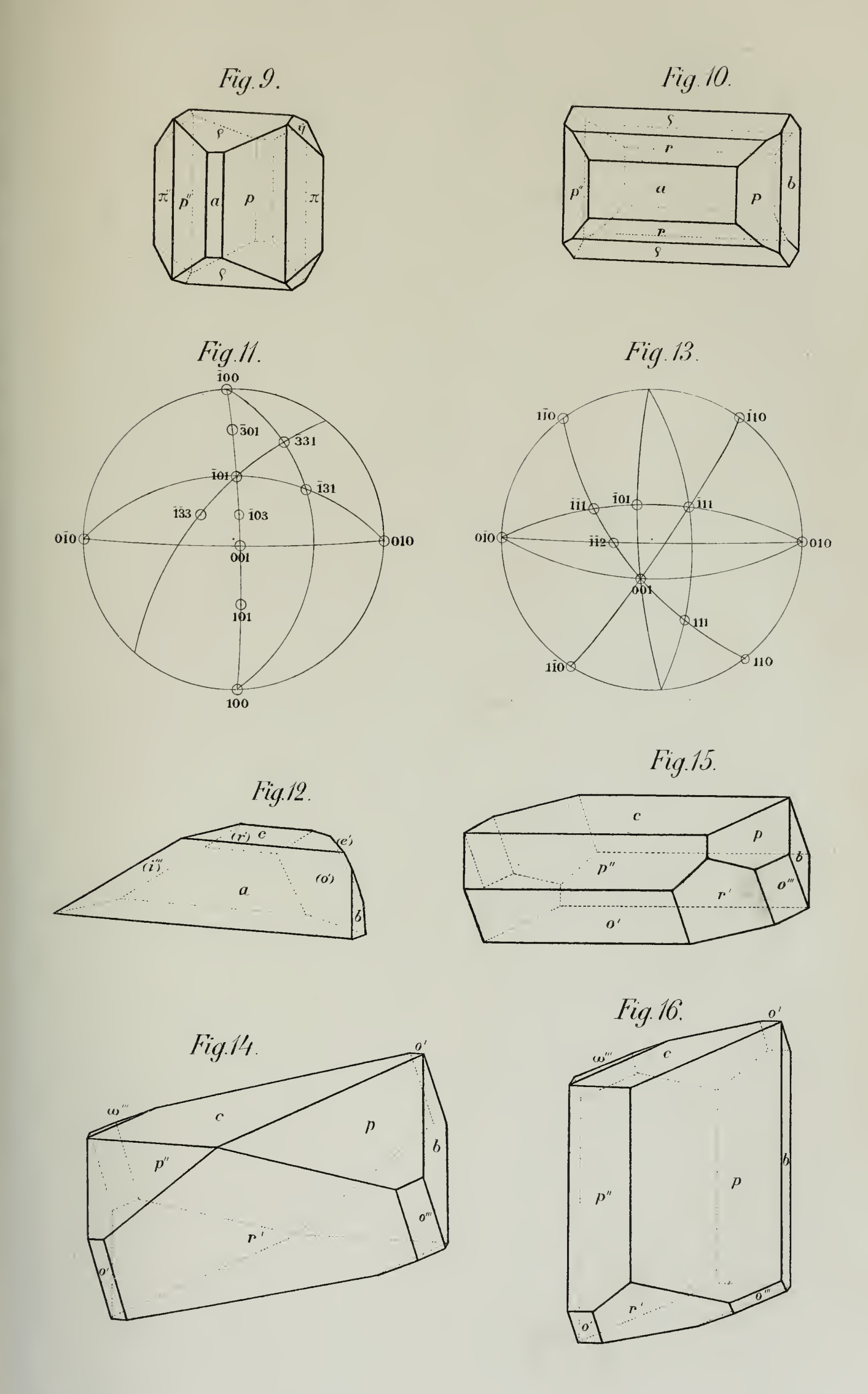
$$(1\bar{1}0.0\bar{1}0) = 21° 30'$$
$$(1\bar{1}0.00\bar{1}) = 28 \quad 10$$
$$(1\bar{1}0.\bar{1}01) = 3 \quad 11$$

Der letzte Winkel beträgt nach der Rechnung 2° 47'.



F. Kohn constr.

K. k. Hoflithografie von A. Haase Prag.



F. Kohn constr.

K.k. Hoflithografie von A. Haase, Prag.